

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-015344  
(43)Date of publication of application : 20.01.1998

(51)Int.CI. B01D 53/50  
B01D 53/77  
B01D 53/34  
B01D 53/58

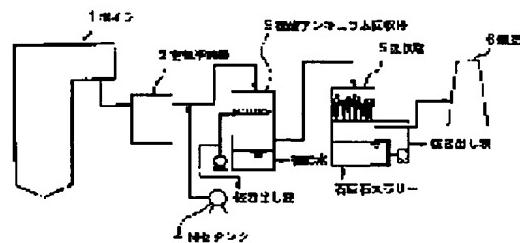
(21)Application number : 08-173467 (71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD  
(22)Date of filing : 03.07.1996 (72)Inventor : TAKASHINA TORU  
UGAWA NAOHIKO  
ONIZUKA MASAKAZU  
OKAZOE KIYOSHI  
IWASHITA KOICHIRO

## (54) FLUE GAS DESULFURIZATION DEVICE

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flue gas desulfurization device constituted in such a manner that ammonium sulfate generated when desulfurization is performed by injecting ammonium into a flue gas, can be economically recovered.

SOLUTION: Ammonia is injected from an ammonia tank 4 into a combustion flue gas passing through an air preheater 2 originating from a boiler 1, and is guided to an ammonium sulfate recovery tower 3. Most if soot and dust and ammonium sulfate are removed in the ammonium sulfate recovery tower 3, and the flue gas is guided to a absorption tower 5 for a lime/gypsum process desulfurization device to remove SO<sub>2</sub>.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-15344

(43) 公開日 平成10年(1998)1月20日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
B 0 1 D 53/50  
53/77  
53/34  
53/58

識別記号 庁内整理番号  
Z A B

F I  
B 0 1 D 53/34

技術表示箇所  
1 2 5 E  
Z A B  
1 3 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-173467  
(22) 出願日 平成8年(1996)7月3日

(71) 出願人 000006208  
三菱重工業株式会社  
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号  
(72) 発明者 高品 敬  
広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱  
重工業株式会社広島研究所内  
(72) 発明者 鵜川 直彦  
広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱  
重工業株式会社広島研究所内  
(72) 発明者 鬼塚 雅和  
広島市西区観音新町四丁目6番22号 三菱  
重工業株式会社広島研究所内  
(74) 代理人 弁理士 石川 新

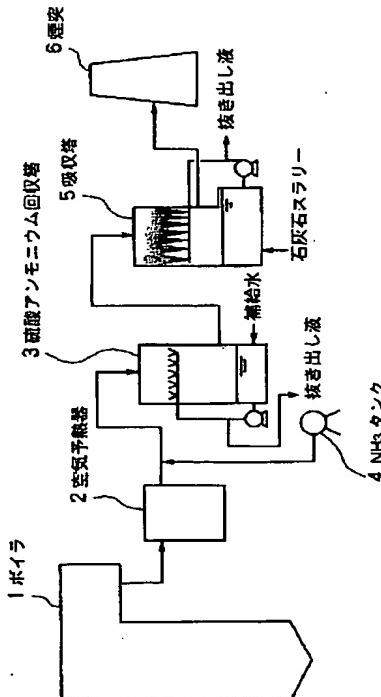
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排煙脱硫装置

(57) 【要約】

【課題】 排ガス中にアンモニアを注入して脱硫する場合に生成する硫酸アンモニウムを経済的に回収可能に構成した排煙脱硫装置を提供する。

【解決手段】 ボイラ1を出て空気予熱器2を通った燃焼排ガス中にはNH<sub>3</sub>タンク4からNH<sub>3</sub>が注入され、硫酸アンモニウム回収塔3に導かれる。硫酸アンモニウム回収塔3ではばいじんと硫酸アンモニウムが大部分除去される。その後排ガスは石灰石膏法脱硫装置の吸收塔5に導かれ、SO<sub>2</sub>が除去される。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アンモニアを注入された排ガスを吸収塔で脱硫処理する湿式石灰石膏法排煙脱硫装置において、前記吸収塔前流に気液接触型の硫酸アンモニウム回収塔を備えたことを特徴とする排煙脱硫装置。

【請求項2】 前記硫酸アンモニウム回収塔の上部に簡易電気集じん器を備え、同簡易電気集じん器で捕捉されたばいじんを前記硫酸アンモニウム回収塔循環液に回収する構成したことを特徴とする請求項1記載の排煙脱硫装置。

【請求項3】 前記硫酸アンモニウム回収塔の抜き出し液にアルカリを添加し、気体のアンモニアを回収する装置を備えたことを特徴とする請求項1または請求項2記載の排煙脱硫装置。

【請求項4】 前記硫酸アンモニウム回収塔の抜き出し液を前記吸収塔に送液する構成したことを特徴とする請求項1または請求項2記載の排煙脱硫装置。

【請求項5】 前記硫酸アンモニウム回収塔の抜き出し液を固液分離処理し、前記吸収塔に送液する構成したことを特徴とする請求項1または請求項2記載の排煙脱硫装置。

【請求項6】 前記吸収塔の抜き出し液を固液分離処理し、アルカリを添加し、気体のアンモニアを回収する装置を備えたことを特徴とする請求項4または請求項5記載の排煙脱硫装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

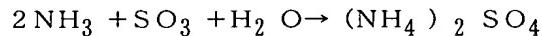
【発明の属する技術分野】 本発明は石灰あるいは石灰石を用いて排ガス中の亜硫酸ガス（以下SO<sub>2</sub>と称す）を除去する石灰石膏法排煙脱硫装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 石灰あるいは石灰石を用いて排ガス中のSO<sub>2</sub>を除去する石灰石膏法排煙脱硫装置を組込んだ従来の排ガス処理設備の系統図を図8に示す。ボイラ21から出たSO<sub>2</sub>、三酸化硫黄（以下SO<sub>3</sub>と称す）、ばいじん等を含んだ排ガスは空気予熱器22で熱回収され、ばいじん除去のため電気集じん器23に導かれる。

【0003】 電気集じん器23に導入されるガスには、SO<sub>3</sub>が含まれるためこれを中和する目的でSO<sub>3</sub>のモル量の2倍以上のアンモニア（以下NH<sub>3</sub>と称す）24が注入される。2倍以上とする理由は次式で示される硫酸アンモニウムを生成させるためである。

## 【0004】



仮にNH<sub>3</sub>が2倍以下であったり、反応が十分に進行しないと融点の低い重硫酸アンモニウム（NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>）が生成し、付着等の不具合が生じる。生成した硫酸アンモニウムは前記電気集じん器23でばいじんとともに除去される。硫酸アンモニウムの生成量は明らかにSO<sub>3</sub>の量によってきまるが、一般に石炭焚きのボイラ

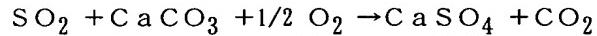
の排ガスよりも重油等の石油系燃料焚き排ガスに多い。

【0005】 ばいじんと硫酸アンモニウムの大部分が除去された排ガスは脱硫装置25に導かれ、吸収剤である石灰石26を含むスラリーと脱硫装置25の吸収塔で気液接触して、排ガスからSO<sub>2</sub>が取り除かれる。取り除かれたSO<sub>2</sub>は排ガスあるいは脱硫装置25に吹き込まれる酸素により、吸収液の中で酸化され、最終的には石膏を生成する。

【0006】 生成された石膏は固液分離器27によってろ液と石膏28に分離され、石膏が回収される。ろ液は一部排水29として系外へ排出されるが、多くは石灰石スラリー調整用として、循環使用される。

【0007】 以上の脱硫装置での反応は以下のようにまとめられる。

## 【0008】



一方、脱硫装置25で脱硫処理された排ガスは必要あれば、加熱器30で加熱され、煙突31より大気へ放出される。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 前述の如く、従来の技術では排ガス中で生成した硫酸アンモニウムは大部分電気集じん器23で除去され、ばいじんと混合された形で回収される。石油系燃料の排ガスの場合、ばいじんは未燃焼のカーボンが主体であるため、カーボンと硫酸アンモニウムを主成分とする混合物となる。

【0010】 この混合物はこれ自体では有効利用することは現実的には難しく、仮に硫酸アンモニウムのみを回収しようとすれば混合物を液体に再溶解させ、分離するなどの新たな装置が必要となり、経済的な方法とは言えない。

【0011】 本発明は、排ガス中にNH<sub>3</sub>を注入して脱硫する場合に生成する硫酸アンモニウムを経済的に回収可能に構成した排煙脱硫装置を提供することを課題としている。

【0012】 また本発明は、上記に加え、回収した硫酸アンモニウムから脱硫用に再利用可能な気体状のNH<sub>3</sub>を回収可能な排煙脱硫装置を提供することを課題としている。

【0013】 更に、本発明は脱硫装置の吸収塔におけるSO<sub>2</sub>吸収能力を高め、また、純度の高い石膏を生成可能な排煙脱硫装置を提供することもその課題としている。

## 【0014】

【課題を解決するための手段】 本発明は、アンモニアを注入された排ガスを吸収塔で脱硫処理する湿式石灰石膏法排煙脱硫装置における前記課題を解決するため、脱硫装置の吸収塔前流に気液接触型の硫酸アンモニウム回収塔を設けたもので、これによって従来型のように電気集じん器を設けずに、排ガス中のばいじんおよび硫酸アン

モニウムを回収できるようにしたものである。

【0015】このように構成した本発明の排煙脱硫装置において、気液接触型の硫酸アンモニウム回収塔のばいじん除去率がばいじんの性状によって満足できない場合には、硫酸アンモニウム回収塔の上部に簡易電気集じん器を設置し、簡易電気集じん器で捕捉されたばいじんを硫酸アンモニウム回収塔循環液に回収し、ばいじん除去率を高めるのが効果的である。

【0016】なお、本発明による排煙脱硫装置の構成は従来型の電気集じん器が設置されている場合にも電気集じん器前流に注入された過剰のNH<sub>3</sub>（一般的には、硫酸アンモニウムの生成を十分行わせるため反応当量以上のNH<sub>3</sub>が注入される）をこの硫酸アンモニウム回収塔で回収することもできる。

【0017】硫酸アンモニウム回収塔の循環液中には当然硫酸アンモニウムが大量に溶解しているため、この液を抜き出し、水酸化カルシウムあるいは水酸化ナトリウム等のアルカリを添加し、加熱および／または減圧することによって、気体状のNH<sub>3</sub>を回収することも可能である。この回収したNH<sub>3</sub>は排ガス中に注入するNH<sub>3</sub>として利用可能であり、NH<sub>3</sub>の有効利用も図れる。

【0018】本発明による排煙脱硫装置において、硫酸アンモニウム回収塔の循環液には大量の硫酸アンモニウムが溶解していることは前述の通りである。詳細は実施形態において後述するが、本発明者らの研究によって、前記脱硫装置吸收塔の吸收液の吸収能力が硫酸アンモニウムからもたらされるアンモニウム塩の添加によって、飛躍的に向上することが見出された。本発明者らはこの現象に着目し、硫酸アンモニウム回収塔の抜き出し液を吸收塔に送液し、吸收塔の性能向上を実現した。

【0019】硫酸アンモニウム回収塔からの抜き出し液には硫酸アンモニウムとともにばいじんが含まれる。一方、前記脱硫装置吸收塔の吸收液からは直接石膏が回収される。したがって、硫酸アンモニウム回収塔で除去されるばいじん量が多い場合、直接、硫酸アンモニウム回収塔抜き出し液を吸收塔に送液すると、吸收液に大量的ばいじんが混入し、所望の石膏の純度が得られないこと

#### 排ガス条件

排ガス源	重油燃焼排ガス
処理ガス量	200 Nm <sup>3</sup> /h
空気予熱器出口のガス温度	145 °C
空気予熱器出口のSO <sub>2</sub> 濃度	1450 ppm(乾)
空気予熱器出口のSO <sub>3</sub> 濃度	85 ppm(乾)
空気予熱器出口のばいじん濃度	450 mg/m <sup>3</sup> N (乾)
NH <sub>3</sub> 注入量(排ガス濃度基準)	210 ppm(乾)

がある。

【0020】その場合、硫酸アンモニウム回収塔からの抜き出し液から固液分離操作によりばいじんを除去し、吸收塔へ送液するように構成すると石膏純度を向上させるのに有効である。硫酸アンモニウムは溶解しているのでこの操作による損失は少ない。

【0021】吸收塔に送液された抜き出し液に含まれる硫酸アンモニウムは前記したように脱硫装置の吸收塔において、吸收液の性能向上効果を発現するが、一部は排水として、系外へ排出する必要がある。

【0022】これを排水処理し、放流することも可能であるが、前述したと同様に、この液に水酸化カルシウムあるいは水酸化ナトリウム等のアルカリを添加し、加熱および／または減圧することによって、気体状のNH<sub>3</sub>を回収することも可能である。この回収したNH<sub>3</sub>は排ガス中に注入するNH<sub>3</sub>として利用可能であり、NH<sub>3</sub>の有効利用も図れる。

#### 【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明による排煙脱硫装置について図1～図6に示した実施の形態に基づいて具体的に説明する。

【0024】(第1実施形態) 図1に本発明の第1実施形態による排煙脱硫装置の系統図を示す。本第1実施形態は重油焚き排ガスの処理に係わるものである。ボイラ1からの燃焼排ガスは空気予熱器2を経て、硫酸アンモニウム回収塔3に導かれる。空気予熱器2と硫酸アンモニウム回収塔3の間には、NH<sub>3</sub>タンク4から供給されるNH<sub>3</sub>が注入されている。

【0025】硫酸アンモニウム回収塔3でばいじんと硫酸アンモニウムが大部分除去された排ガスは、石灰石膏法に基づいた脱硫装置の吸收塔5に導かれ、ここで大部分のSO<sub>2</sub>が除去される。ばいじん、硫酸アンモニウム、SO<sub>2</sub>が取り除かれた排ガスは煙突6を介して、大気へ放出される。表1及び表2に本装置のテスト条件を示す。

#### 【0026】

#### 【表1】

【0027】

【表2】

## 脱硫装置条件

硫酸アンモニウム回収塔液ガス比	4 1 / $m^3 N$
硫酸アンモニウム回収塔ガス流速	1 2 m / s
吸收塔液ガス比	1 4 1 / $m^3 N$
吸收塔ガス流速	4. 5 m / s
吸收塔吸収剤	炭酸カルシウム

【0028】表1、表2の条件のもとで運転した結果、硫酸アンモニウム回収塔3出口において、ばいじん濃度はばいじん成分と硫酸アンモニウム成分あわせて210mg/ $m^3 N$ となり、ばいじん成分、硫酸アンモニウム成分ともに、80%程度が硫酸アンモニウム回収塔3で除去できた。

【0029】その結果、硫酸アンモニウム回収塔3の抜き出し液からは75g/hの硫酸アンモニウムが回収できた。また、この抜き出し液のなかにはガス状のNH<sub>3</sub>も一部回収され、NH<sub>3</sub>の回収率としてはさらに向上した。

【0030】(第2実施形態) 第2実施形態による排煙脱硫装置の系統図を図2に示す。本第2実施形態は第1実施形態による装置における硫酸アンモニウム回収塔3のはいじん除去率を高めることを目的にしたものであり、硫酸アンモニウム回収塔3の上部に簡易電気集じん器7を設置し、簡易電気集じん器7で捕捉されたばいじんを硫酸アンモニウム回収塔3の循環液に回収するように構成したものである。

【0031】簡易電気集じん器7は15cm角、高さ1mであり、37kVの電圧を与え、3mAの電流を通じるようにした。なお、簡易電気集じん器7の電極上に捕捉されたばいじんは定期的なハンマリングにより、硫酸アンモニウム回収塔3へ落下させた。

【0032】この結果、硫酸アンモニウム回収塔3の出口においてばいじん濃度はばいじん成分と硫酸アンモニウム成分あわせて110mg/ $m^3 N$ となり、ばいじん成分、硫酸アンモニウム成分ともに、90%程度が硫酸アンモニウム回収塔3で除去でき、硫酸アンモニウム回収塔3のはいじん除去率が改善された。

【0033】(第3実施形態) 第3実施形態による排煙脱硫装置の系統図を図3に示す。本第3実施形態は第1実施形態における硫酸アンモニウム回収塔3の抜き出し液から気体のNH<sub>3</sub>の回収を行った試験である。硫酸アンモニウム回収塔3の循環液の一部を抜き出し、pH調整槽14へ導く。

【0034】pH調整槽14で水酸化カルシウムを添加してpHを11に調整後、加熱器8へ送液する。加熱器8で放散したNH<sub>3</sub>は蒸留器9へ送られ、NH<sub>3</sub>が濃縮される。

【0035】本実施形態では20重量%のアンモニア水溶液が回収できた。この回収されたアンモニア水は返送

ライン10を介して、NH<sub>3</sub>タンク4へ送られ、NH<sub>3</sub>注入用としてリサイクルできた。

【0036】(第4実施形態) 第4実施形態による排煙脱硫装置の系統図を図4に示す。本第4実施形態は第1実施形態における硫酸アンモニウム回収塔3の抜き出し液を脱硫装置の吸收塔5へ送液を行った試験である。

【0037】硫酸アンモニウム回収塔3の液の一部を抜き出し、送液ライン11を介して、吸收塔5へ送液した。この結果、吸收塔循環液中のアンモニウム塩の濃度が上昇し、図7に示すように、吸收塔5でSO<sub>2</sub>除去率を飛躍的に向上させることができた。

【0038】(第5実施形態) 第5実施形態による排煙脱硫装置の系統図を図5に示す。本第5実施形態は第1実施形態における硫酸アンモニウム回収塔3の抜き出し液を固液分離処理し、抜き出し液中のばいじん成分を除去し、脱硫装置の吸收塔へ送液を行った試験である。

【0039】すなわち、硫酸アンモニウム回収塔3の液の一部を抜き出し、送液ライン11を介して、固液分離器12に導く。固液分離器12では固形分のばいじん成分が除去されるが、硫酸アンモニウムは可溶成分であるため、固液分離器12を通過し吸收塔5へ送られる。

【0040】この結果、吸收塔5でのSO<sub>2</sub>除去率の向上効果を維持した上で、ばいじん成分が除去できたため、吸收塔5で回収される石膏の純度が向上した。固液分離器12を設置しない場合の第4実施形態の場合と比較し、石膏純度は以下の通りであった。第4実施形態における石膏純度：94%、第5実施形態における石膏純度：97%。

【0041】(第6実施形態) 第6実施形態による排煙脱硫装置の系統図を図6に示す。本第6実施形態は第4実施形態あるいは第5実施形態における吸收塔抜き出し液を固液分離後アルカリを添加して、気体のNH<sub>3</sub>を回収した試験である。

【0042】すなわち、吸收塔抜き出しライン13を介して、脱硫装置の吸收塔5を循環する液を一部抜き出し、固液分離器12へ送液し、吸收液中の石膏を主体とする固形分を除去する。固液分離処理した液をpH調整槽14に送り、水酸化カルシウムを添加してpHを11に調整後、加熱器15へ送液する。

【0043】加熱器15で放散したNH<sub>3</sub>は蒸留器16へ送られ、NH<sub>3</sub>が濃縮される。本実施形態では20重量%のアンモニア水溶液が回収できた。この回収されたアンモニア水はNH<sub>3</sub>返送ライン17を介して、NH<sub>3</sub>タンク4へ送られる。

【0044】一方、蒸留器16の底部より排出されるろ液はろ液返送ライン18を介して石灰石調整槽19へ送られ、SO<sub>2</sub>吸収剤である石灰石を添加し、再び吸收塔5へリサイクルする。この結果、吸收塔5でのSO<sub>2</sub>除去率の向上効果を維持した上で、NH<sub>3</sub>のリサイクルも可能となった。

## 【0045】

【発明の効果】以上、実施形態でも詳細に説明したように、本発明による排煙脱硫装置では、脱硫装置の吸收塔前流に気液接触型の硫酸アンモニウム回収塔を設け、要すれば硫酸アンモニウム回収塔の上部に簡易電気集じん器を備え、簡易電気集じん器で捕捉されたばいじんを硫酸アンモニウム回収塔循環液に回収し、ばいじん除去率を高める手段を用い、従来型の電気集じん器を設けずに、排ガス中の硫酸アンモニウムを回収できる。

【0046】また、本発明による排煙脱硫装置では、前記した構成に加え、硫酸アンモニウム回収塔の液を抜き出し、それに水酸化カルシウムあるいは水酸化ナトリウム等のアルカリを添加し、加熱および／または減圧することによって、気体状のNH<sub>3</sub>を回収することも可能となつた。この回収したNH<sub>3</sub>は排ガス中に注入するNH<sub>3</sub>として利用可能であり、NH<sub>3</sub>の有効利用も図れた。

【0047】また、吸収液のSO<sub>2</sub>吸収能力が硫酸アンモニウムの添加によって、飛躍的に向上することが見出されたため、本発明による排煙脱硫装置では、硫酸アンモニウム回収塔の抜き出し液を吸収塔に送液し、吸収塔の性能向上を実現できた。

【0048】また、所望の石膏純度が得られない場合には、抜き出し液から固液分離操作によりばいじんを除去するように構成して石膏純度を向上させることも可能となつた。

【0049】吸収塔に送液された抜き出し液に含まれる硫酸アンモニウムは吸収塔の吸収液に溶解しているが、この液に水酸化カルシウムあるいは水酸化ナトリウム等のアルカリを添加するように構成した本発明の装置においては、アルカリ添加後の液を加熱および／または減圧することによって、気体状のNH<sub>3</sub>を回収することも可能となつた。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1実施形態による排煙脱硫装置を示す系統図。

す系統図。

【図2】本発明の第2実施形態による排煙脱硫装置を示す系統図。

【図3】本発明の第3実施形態による排煙脱硫装置を示す系統図。

【図4】本発明の第4実施形態による排煙脱硫装置を示す系統図。

【図5】本発明の第5実施形態による排煙脱硫装置を示す系統図。

【図6】本発明の第6実施形態による排煙脱硫装置を示す系統図。

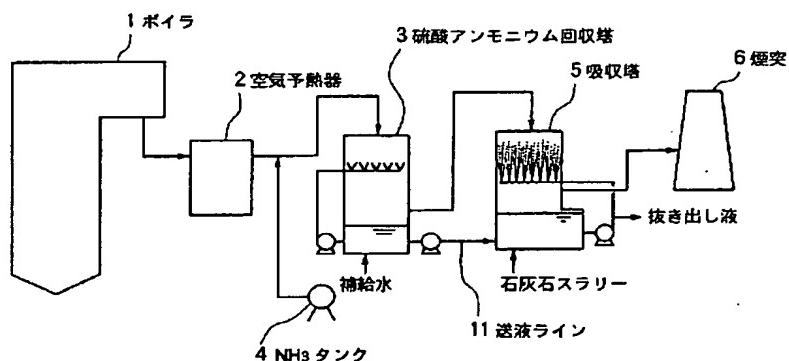
【図7】アンモニウム塩のSO<sub>2</sub>性能向上効果を示す図。

【図8】従来技術による排煙脱硫装置を示す系統図。

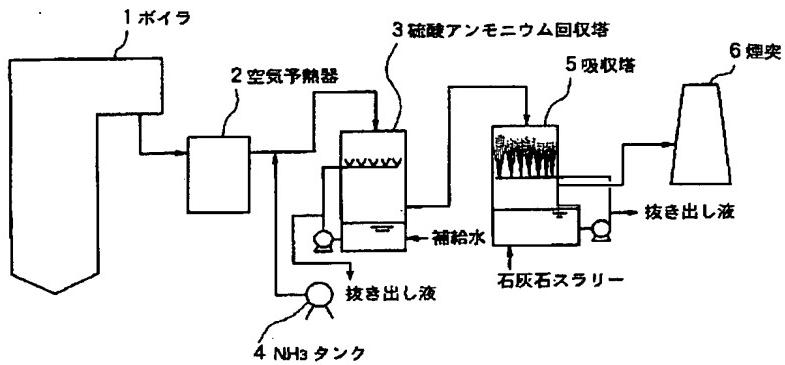
## 【符号の説明】

- |    |                       |
|----|-----------------------|
| 1  | ボイラ                   |
| 2  | 空気予熱器                 |
| 3  | 硫酸アンモニウム回収塔           |
| 4  | NH <sub>3</sub> タンク   |
| 5  | 吸収塔                   |
| 7  | 簡易電気集じん器              |
| 8  | 加熱器                   |
| 9  | 蒸留器                   |
| 10 | 返送ライン                 |
| 11 | 送液ライン                 |
| 12 | 固液分離器                 |
| 13 | 吸収塔抜き出しライン            |
| 14 | pH調整槽                 |
| 15 | 加熱器                   |
| 16 | 蒸留器                   |
| 17 | NH <sub>3</sub> 返送ライン |
| 18 | ろ液返送ライン               |
| 19 | 石灰石調整槽                |

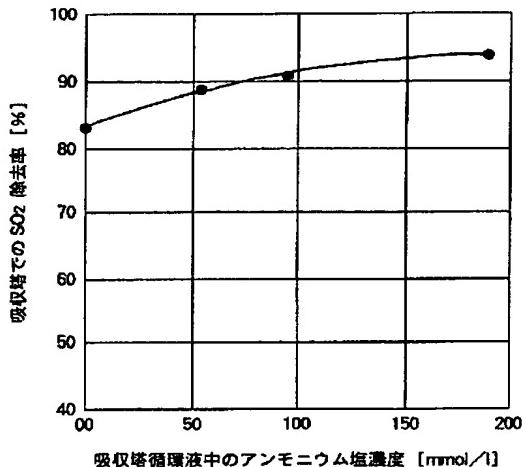
## 【図4】



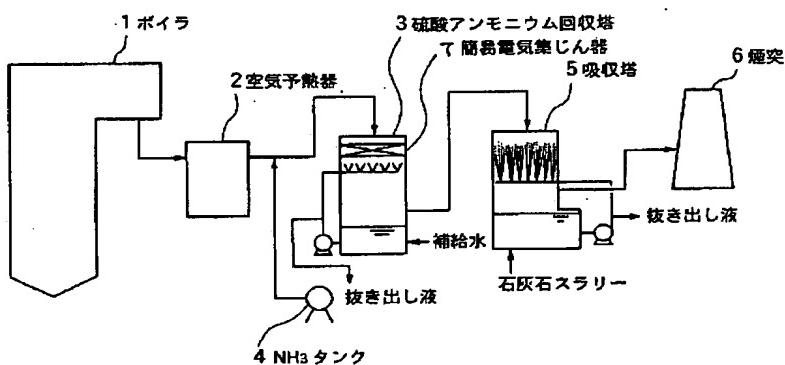
【図 1】



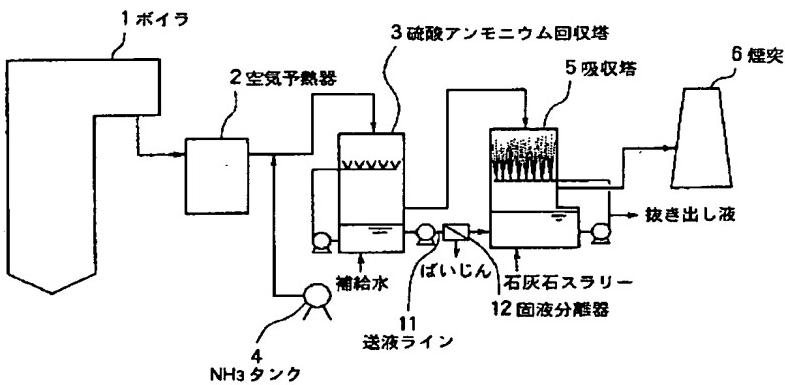
【図 7】



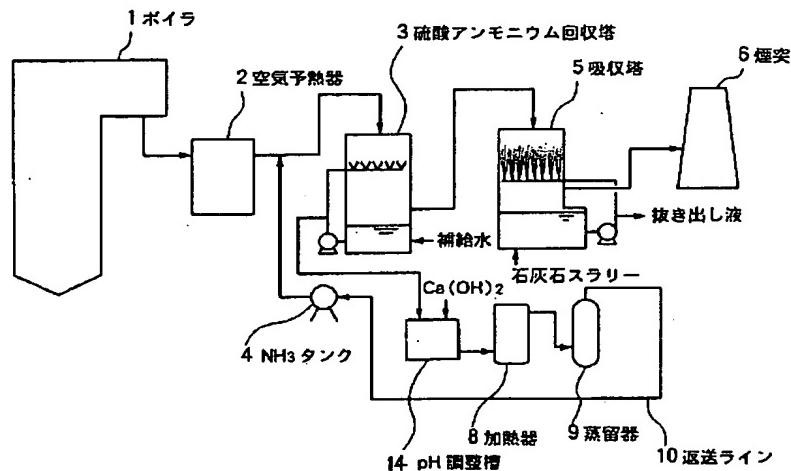
【図 2】



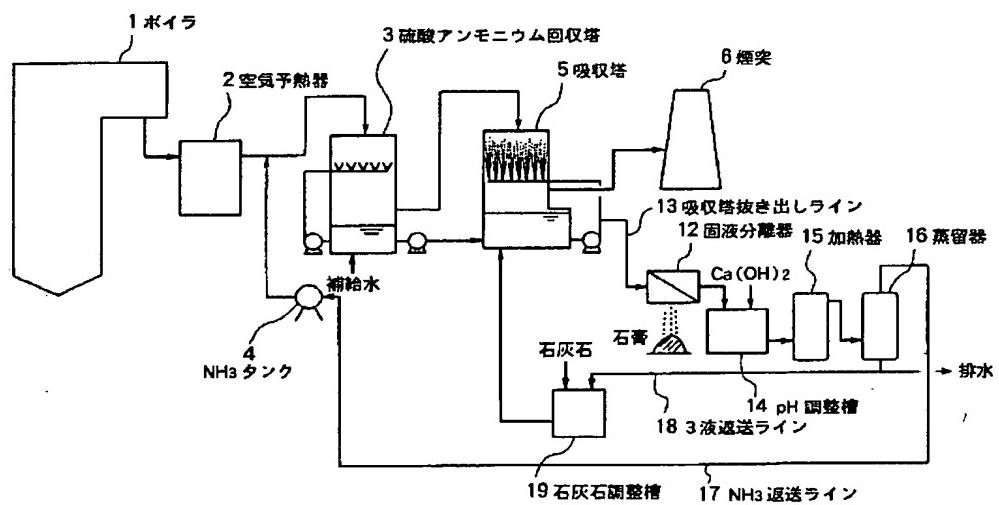
【図 5】



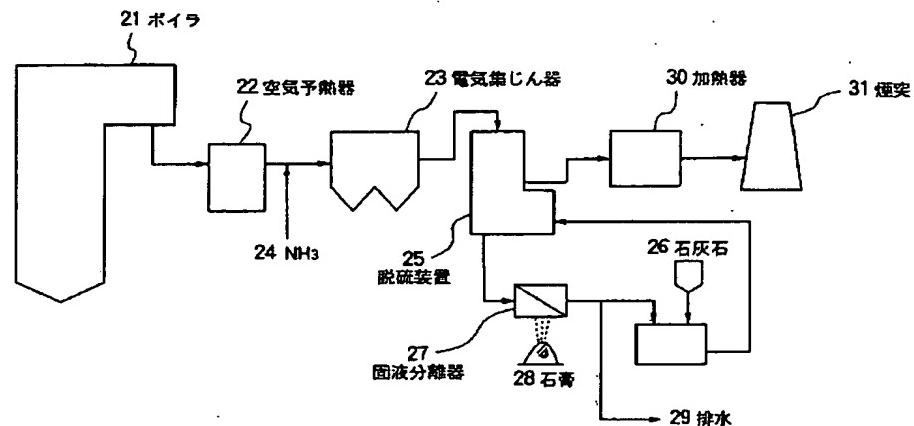
【図3】



【図6】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 岡添 清  
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三  
菱重工業株式会社内

(72)発明者 岩下 浩一郎  
東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三  
菱重工業株式会社内